

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3345064 A1

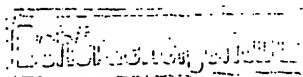
⑤ Int. Cl. 3:
C01B 3/38

⑳ Aktenzeichen: P 33 45 064.1
㉑ Anmeldetag: 13. 12. 83
㉒ Offenlegungstag: 20. 6. 85

DE 3345064 A1

⑦① Anmelder:
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:
Lang, Udo; Schramm, Walter, 8000 München, DE;
Kassian, Alexander, 8034 Germering, DE



⑤④ Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas

Synthesegas wird durch eine katalytische autotherme Reformierung und durch eine parallel betriebene katalytische endotherme Dampfreformierung erzeugt. Die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge wird mindestens teilweise dem Produktgas der autothermen Reformierung entnommen.

DE 3345064 A1

ORIGINAL INSPECTED

1

5

(H 1425)

H 83/095
Bü/bd
12.12.1983

10

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Um-
setzung von Kohlenwasserstoffen unter erhöhtem Druck
durch eine endotherme katalytische Dampfreformierung
und eine katalytische autotherme Reformierung, da-
durch gekennzeichnet, daß ein erster Strom von Koh-
20 lenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf und
Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der
autothermen Reformierung und ein zweiter Strom von
Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf
der Dampfreformierung unterzogen werden, wobei die für
25 die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge mindestens
teilweise dem Produktgas der autothermen Reformierung
entnommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Dampfreformierung in katalysatorgefüllten
Rohren, die außen vom Produktgas der autothermen
Reformierung umströmt und beheizt werden, erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
35 net, daß die autotherme Reformierung bei Austrittstempe-
raturen zwischen 850 und 1400 °C betrieben wird.

- 1 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des die Rohre des Dampf-
reformers beheizenden Gases unterhalb von 1200 °C liegt.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des aus dem Dampf-
reformer austretenden Produktgases zwischen 850 und
1200 °C liegt.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Produktgases der
autothermen Reformierung durch Zumischung eines kälteren
Gases abgesenkt wird, bevor es die Rohre des Dampfrefor-
mers beheizt.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas der autothermen
Reformierung mit dem Produktgas der Dampfreformierung
vermischt wird, bevor es die Rohre des Dampfreformie-
20 rers beheizt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dampfreformierung und die auto-
therme Reformierung bei im wesentlichen gleichem Druck
25 durchgeführt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
der Druck über 25 bar, vorzugsweise im Bereich zwi-
schen 40 und 150 bar, insbesondere im Bereich zwischen
30 60 und 100 bar, liegt.

- 1 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß das Synthesegas nach der Beheizung
der Rohre des Dampfreformers bei einer Temperatur
zwischen 400 und 850 °C, insbesondere zwischen 700 und
5 800 °C, aus dem Dampfreformer austritt.
11. Dampfreformer zur Durchführung des Verfahrens nach ei-
nem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß
10 der Dampfreformer ausgebildet ist als ein im wesent-
lichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen
Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungs-
leitung für einen zu reformierenden Einsatzstrom, einem
den Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohr-
boden, in dem vom Eintrittsbereich wegführende kataly-
15 satorgefüllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit
Austrittsöffnungen versehen sind, befestigt sind, fer-
ner mit einer Austrittsöffnung für reformiertes Gas,
die in der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und
mit einer Zuführungsleitung von Produktgas aus einem
20 autothermen Reformer, die im Bereich der Enden der
katalysatorgefüllten Rohre angeordnet ist.
12. Dampfreformer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
daß außerhalb der katalysatorgefüllten Rohre ein
25 Mischraum vorgesehen ist.
13. Dampfreformer nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
daß er mit einem autothermen Reformer in einem ge-
meinsamen Reaktorbehälter angeordnet ist.
30
14. Dampfreformer nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß im Eintrittsbereich des
Reaktors ein Brenner vorgesehen ist.

35

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

(H 1425)

H 83/095
Bü/bd
12.12.1983Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas

- 15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen unter erhöhtem Druck durch eine endotherme katalytische Dampfreformierung und eine katalytische autotherme Reformierung.
- 20 Die Bereitstellung von Synthesegas, also eines im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Gases, ist eine Grundvoraussetzung für die Durchführung einer ganzen Reihe wichtiger großtechnischer Synthesen. Bei-
- 25 spielsweise werden Synthesegase bei der Herstellung von Ammoniak oder Methanol, bei der Oxosynthese und der Fischer-Tropsch-Synthese benötigt, wobei das rohe Synthesegas im Einzelfall noch so aufbereitet wird, daß es die für die jeweilige Synthese erforderliche Zusam-
- 30 mensetzung aufweist. Daneben wird aus Synthesegas auch in großem Umfang Wasserstoff erzeugt, wobei im allgemeinen durch Konvertierung des Kohlenmonoxid-Anteils mit Wasserdampf zunächst der Wasserstoffgehalt des Synthesegases erhöht und dann das konvertierte Gas gereinigt wird.

35

1 Die Zusammensetzung von rohen Synthesegasen hängt sowohl
 von der Art des Herstellungsverfahrens als auch von der
 Natur des dabei eingesetzten Einsatzes ab. Ein übliches
 Verfahren zur Synthesegaserzeugung ist die Dampfreformie-
 5 rung von leichten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise von
 Methan, Äthan, Propan, Flüssiggas (LPG), leichten Benzin-
 fraktionen bis hin zu Naphtha oder von Erdgas bzw. Erd-
 ölbegleitgas, wobei der jeweils verwendete Einsatzstoff
 mit Wasserdampf vermischt und bei erhöhter Temperatur und
 10 bei Drücken zwischen etwa 15 und 30 bar in einem endo-
 thermen Prozeß katalytisch umgesetzt werden, wobei die
 Reaktionswärme durch Beheizung von katalysatorgefüllten
 Rohren mit einem heißen Rauchgas bereitgestellt wird.
 Einem solchen Dampfreformer, der häufig auch Primärrefor-
 15 mer genannt wird, schließt sich häufig noch eine zweite
 Reformierungsstufe an, um restlichen, bei der Primär-
 reformierung noch nicht umgesetzten Einsatz umzuwandeln,
 beispielsweise, um bei der Reformierung von Erdgas ein
 Synthesegas mit einem Methangehalt von weniger als
 20 0,5 Vol-% zu erhalten. Diese zweite Stufe oder Sekundär-
 reformierung wird üblicherweise autotherm durchgeführt,
 wobei das Synthesegas der ersten Stufe in einer Brennkam-
 mer in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff gezündet und
 dann bei der sich einstellenden hohen Temperatur durch
 25 ein Katalysatorbett geführt wird, wobei die Umsetzung des
 Einsatzes vervollständigt wird.

Obwohl diese Verfahrensweise in großem Umfang praktisch
 angewendet wird, (beispielsweise wird weltweit der über-
 30 wiegende Anteil des Ammoniaksynthesegases so erzeugt),
 haften ihm einige Mängel an, die noch nicht in befriedigen-
 der Weise gelöst werden konnten.

Ein wesentlicher Punkt ist dabei der hohe Energiebedarf
 35 für die Dampfreformierung, der durch die Verbrennung von

1 Primärenergieträgern gedeckt werden muß. Diese Primärener-
gieträger, die häufig ein Teilstrom des zu reformieren-
den Einsatzstroms sind, werden zu einem heißen Rauchgas
umgesetzt, mit dem die katalysatorgefüllten Reformerrohre
5 beheizt werden und aus dem zwar noch durch Dampferzeugung
und Anwärmung von Einsatzströmen weitere Wärme zurückge-
wonnen wird, das aber dennoch zu einem hohen spezifischen
Energieverbrauch des Verfahrens führt und schließlich als
Abgas in die Atmosphäre abgegeben wird, statt zu Synthese-
10 gas umgesetzt zu werden. Um den hohen Energiebedarf für
die Dampfreformierung zu reduzieren, hat man auch schon
vorgeschlagen, den Dampfreformer dadurch zu verkleinern,
daß man einen Teil des Einsatzstroms direkt in den Sekun-
därreformer führt (US-PS 3,278,452), oder daß man den
15 Dampfreformierer in zwei getrennte Reaktoren unterteilt,
von denen der erste in üblicher Weise und der andere durch
das aus dem Sekundärreformer austretende Synthesegas be-
heizt wird (US-PS'en 4,079,017 und 4,162,290).

20 Diese Vorschläge, die teilweise mit zusätzlichen Reaktoren
und damit erhöhten Investitionskosten verbunden sind,
lassen zwar den Energiebedarf des Verfahrens absinken,
bedürfen aber noch weiterer Verbesserung bzw. Vereinfachung.

25 Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein
Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten,
daß sowohl der Energiebedarf für den Betrieb als auch
die Investitionskosten für die Errichtung einer verfahrensgemäßen Anlage gering sind.
30

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein erster Strom von
Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff
oder eines sauerstoffhaltigen Gases der autothermen Re-
35 formierung und ein zweiter Strom von Kohlenwasserstoffen in

1 Gegenwart von Wasserdampf der Dampfreformierung unterzogen werden, wobei die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge mindestens teilweise dem Produktgas der autothermen Reformierung entnommen wird.

5

Bei der Erfindung wird im autothermen Reaktor der erste Kohlenwasserstoffstrom in Gegenwart von Sauerstoff und gegebenenfalls von Wasserdampf und/oder Kohlendioxid in eine Brennkammer eingeführt, in der unter Ausbildung einer hohen Temperatur, beispielsweise zwischen 900 und 1500 °C, eine Teilverbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt. Das heiße Gas wird dann durch eine Katalysatorschicht geführt, wobei es unter Ausnutzung seines Wärmeinhalts einer endothermen Reformierungsreaktion unterzogen wird. Das dabei gebildete Synthesegas, das nahezu völlig frei von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen ist, wird bei einer Austrittstemperatur zwischen etwa 850 und 1400 °C aus dem autothermen Reaktor abgezogen und zur Beheizung des parallel betriebenen Dampfreformers, in dem der zweite Kohlenwasserstoffstrom mit Wasserdampf umgesetzt wird, herangezogen.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß bei dieser Verfahrensführung kein Rauchgas anfällt, das zur Beheizung irgendwelcher Reformerstufen benötigt wird. Dadurch wird nicht nur der erhebliche, trotz Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas nicht zu vermeidende Wärmeverlust unterdrückt, sondern es wird auch kein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzes oder eines anderen vergleichbaren Ersatzbrennstoffes für Heizzwecke verbraucht, so daß der Einsatzstrom völlig zu Synthesegas umgesetzt bzw. zusätzlicher Brennstoff eingespart werden kann.

35

-.-

- 1 Die Beheizung der katalysatorgefüllten Rohre des Dampf-
reformers erfolgt in zweckmäßiger Weise durch unmittelbaren
indirekten Wärmetausch mit dem Produktgas der autothermen
Reformierung, obwohl die Einschaltung eines Zwischenwärme-
5 trägers nicht auszuschließen ist, insbesondere bei sehr
hohen Austrittstemperaturen aus dem autothermen Reformers.

Bei dem Wärmetausch wird das heiße Produktgas vorzugsweise
im Gegenstrom zur Strömungsrichtung, die in den Rohren
10 herrscht, über die Rohraußenwand geführt und kühlt sich
unter Abgabe des für die Dampfreformierung benötigten
Wärmeinhalts ab.

Die thermische Belastbarkeit der Rohre des Dampfreformers
15 hängt wesentlich von der Werkstoffwahl und der Druck-
differenz zwischen Rohrrinnenraum und Rohraußenraum ab.
In herkömmlichen Reformern, in denen zwischen dem nahezu
drucklosen Rauchgas und dem Reformereinsatz eine Druck-
differenz von etwa 15 bis 25 bar herrscht, lassen sich
20 deshalb bei Verwendung üblicher Rohrwerkstoffe Austritts-
temperaturen des reformierten Gases von maximal etwa
850 bzw. Rohrwandtemperaturen von maximal etwa 950 °C
erreichen, was zur Folge hat, daß ein Teil des Einsatzes
noch nicht umgesetzt wird. Beispielsweise verbleibt bei
25 der Dampfreformierung von Erdgas bei einem Druck von
25 bar noch ein Rest-Methangehalt im Synthesegas, der
10 bis 20 Vol-% der Gasmenge erreichen kann, wodurch die
Nachschaltung eines Sekundärreformers zur weiteren Um-
setzung bei einem solchen Verfahren meist eine notwendige
30 Maßnahme ist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist dieser Nachteil
weitgehend ausgeschaltet. Die autotherme Reformierung wird
unter einem wesentlich höheren Druck als eine Verbren-
35 nung zur Erzeugung von heißem Rauchgas durchgeführt, bei

1 spielsweise bei Drücken über 40 bar, insbesondere bei Drücken
zwischen 60 und 100 bar. Dabei kann die Druckdifferenz zwischen
dem die Rohre des Dampfreformers beheizenden Produktgas der
autothermen Reformierung und dem in diesen Rohren umzusetzen-
5 den Gas gering gehalten werden, wodurch eine höhere Rohr-
wandtemperatur und damit höhere Reaktionstemperatur bei
der Dampfreformierung eingestellt werden kann, was wiederum
zu einer vollständiger ablaufenden Reformierungsreaktion,
also geringeren Anteilen nicht umgesetzter Kohlenwasser-
10 stoffe im Produktgas, führt. Sofern der Druck des Produkt-
gases der autothermen Reformierung erheblich höher ist als
die üblicherweise bei der Dampfreformierung angewendeten
Drücke von etwa 15 bis 25 bar, kann auch der Druck im Dampf-
reformer höher als üblich gewählt und dem Druck der auto-
15 thermen Reformierung angepaßt werden. Zwar erhöht sich bei
der Dampfreformierung generell der Anteil der nicht umge-
setzten Kohlenwasserstoffe bei einer Druckerhöhung, doch
läßt sich aufgrund der steigenden Reaktionstemperatur die-
ser Effekt mehr als kompensieren, so daß auch in der Dampf-
20 reformierung ein nahezu vollständig umgesetztes Produkt-
gas anfällt. Vorzugsweise werden die Drücke in der
autothermen Reformierung und im Dampfreformer so aufein-
ander eingestellt, daß die Rohre im Dampfreformer nur ge-
ringen Druckbelastungen ausgesetzt sind, da dann die maxi-
25 mal zulässige Rohrwandtemperatur angestrebt werden kann.

Das aus der autothermen Reformierung austretende Produkt-
gas, das Temperaturen zwischen 850 und 1400 °C, insbe-
sondere zwischen 900 und 1300 °C aufweist, wird vorzugs-
30 weise bei einer Temperatur unterhalb von 1100 °C über die
Rohre des Dampfreformers geführt, da übliche Rohrwerk-
stoffe bis zu dieser Temperatur belastbar sind, sofern
sie keinen äußeren Druckbelastungen ausgesetzt sind. Das
erfindungsgemäße Verfahren ist zwar auch bei höheren
35 Temperaturen durchführbar, doch wäre dann der Einsatz von
Spezialwerkstoffen erforderlich.

1 Sofern die Temperatur des Produktgases der autothermen
Reformierung so hoch ist, daß eine direkte Einführung in
den Dampfreformer nicht in Frage kommt, kann beispielsweise
5 durch Zugabe von kälteren Gasen eine geeignete Temperatur
eingestellt werden. Für die Zugabe eignen sich dabei ins-
besondere solche Gase, die bei einer nachfolgenden Auf-
arbeitung des Synthesegases ohnehin zugegeben werden müs-
sen, beispielsweise Stickstoff bei der Herstellung von
10 Ammoniaksynthesegas oder Wasserdampf, falls eine nach-
folgende Konvertierung vorgesehen ist. Eine andere mögli-
che Art der Kühlung dieses Gases auf eine geeignete Ein-
trittstemperatur für den Dampfreformer ist in der Verwen-
dung eines Abhitzekessels, beispielsweise unter Gewinnung
von Überhitztem Dampf oder Hochdruckdampf, zu sehen.

15 Wenn die Temperatur des Heizgases für den Dampfreformer
auch nicht über 1100 °C liegen soll, so ist es doch vor-
teilhaft, möglichst nahe an diesen Grenzwert heranzu-
gehen, beispielsweise eine Temperatur zwischen 1000 und
20 1100 °C zu wählen. Die Dampfreformierung läßt sich dann
bei einer Temperatur von etwa 950 bis 1050 °C und damit
bei nahezu vollständigem Umsatz durchführen.

Die Führung des Produktgases der autothermen Reformierung
25 im Gegenstrom zur Strömungsrichtung in den Rohren des
Dampfreformers ist besonders günstig, weil dadurch die
Temperatur innerhalb des Rohres in Strömungsrichtung an-
steigt und am Austrittsende ihren maximalen Wert erreicht,
was im Hinblick auf eine möglichst vollständige Umsetzung
30 erwünscht ist.

Das bei einer Temperatur von beispielsweise 1000 bis
1100 °C in den Dampfreformer eintretende Produktgas kann
beim Überströmen der Rohre bis auf etwa 400 bis 850 °C
35 abgekühlt werden, so daß ein Großteil der im Gas enthalte-

-.-

1 nen Wärme direkt und auf hohem Temperaturniveau zur
Erzeugung weiteren Synthesegases genutzt wird,
ohne daß die Produktion von Überschußdampf zur Nut-
zung dieser Energie erforderlich wäre.

5

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegen-
über üblichen Verfahren ergibt sich aus der Möglichkeit,
10 ein so weitgehend umgesetztes Synthesegas zu erhalten, daß
kein Sekundärreformer mehr eingesetzt werden muß. Hierdurch
entfällt nicht nur ein Anlagenteil erheblicher Größe, durch
den zur Umsetzung des Kohlenwasserstoff-Restgehaltes von
maximal etwa 15 bis 20 Vol-% der gesamte aus dem Dampf-
15 reformierer austretende Gasstrom geführt werden mußte,
sondern es ergibt sich auch hinsichtlich der Synthesegas-
ausbeute ein Vorteil, da in dieser Verfahrensstufe bisher
ein Teil der bei der Primärreformierung gebildeten er-
wünschten Synthesegaskomponenten, im wesentlichen Wasser-
20 stoff und Kohlenmonoxid, zu weniger erwünschten Komponen-
ten wie Wasser und Kohlendioxid oxidiert werden und damit
in der Regel für die weitere Verwendung des Synthesegases
als Verlust anzusehen sind. Eine derartige Verlustquelle
scheidet dagegen beim erfindungsgemäßen Verfahren völlig
25 aus.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfin-
dung wird das Produktgas der autothermen Reformierung
mit dem Produktgas der Dampfreformierung vermischt, be-
30 vor es die Rohre des Dampfreformers beheizt. Diese
Verfahrensvariante, die annähernd den gleichen Druck
in beiden Reformerstufen voraussetzt, ist insbesondere
hinsichtlich der konstruktiven Ausgestaltung der Ver-
fahrensanlage günstig, da getrennte Leitungen zur
35 Führung der beiden Produktströme entfallen können. Das

- 1 Produktgas der Dampfreformierung kann in einfacher Weise durch an den Rohraustrittsenden angebrachte Öffnungen, beispielsweise Siebe, Schlitze oder ähnliche Vorrichtungen, die das Gas austreten lassen, aber den Katalysator in den
- 5 Rohren zurückhalten, austreten und im Rohraußenraum unmittelbar mit dem Produktgas der autothermen Reformierung vermischt werden.

- Für die Durchführung dieser Ausgestaltung des erfindungs-
- 10 gemäßen Verfahrens eignet sich vorzugsweise eine besondere Ausführungsform eines Dampfreformers, der ausgebildet ist als ein im wesentlichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungsleitung für einen zu reformierenden Einsatzstrom,
- 15 einem den Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohrboden, in dem von Eintrittsbereich wegführende katalysatorgefüllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöffnungen versehen sind, befestigt sind, ferner mit einer Austrittsöffnung für reformiertes Gas, die in
- 20 der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuführungsleitung von Produktgas aus einem autothermen Reaktor, die im Bereich der Enden der katalysatorgefüllten Rohre angeordnet ist.

- 25 Die Bauweise dieses Dampfreformers unterscheidet sich von üblichen Konstruktionen im wesentlichen dadurch, daß die Reformerrohre nur einseitig gelagert sein müssen, wodurch sich wesentliche Vorteile ergeben. Durch die im wesentlichen freie Anordnung der Rohre, d.h. durch
- 30 das Fehlen einer eintritts- und austrittsseitigen Lagerung der Reformerrohre, entfallen die üblicherweise auftretenden Probleme bezüglich der thermischen Ausdehnung der Rohrwerkstoffe sowie der Zuführung des Einsatzmaterials über flexible Leitungen, sogenannte

35

-.-

- 1 Pig-tails. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich bei der
erfindungsgemäßen Konstruktion dadurch, daß das Produkt-
gasgemisch im Gegenstrom über die Rohre geführt wird, und
dadurch bei Erreichen der Eintrittszone des Reaktors schon
5 weitgehend abgekühlt sind, wodurch die thermische Be-
lastung des Rohrbodens verringert wird. Der Innenraum des
Reaktorbehälters kann daher im Bereich des Rohrbodens in
vielen Fällen schon auf eine feuerfeste Ausmauerung ver-
zichten, während im Bereich hoher Temperaturen
10 eine solche feuerfeste Ausmauerung erforderlich ist.

In einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Dampfrefor-
mers wird der autotherme Reformier mit in den Reaktor-
behälter integriert. Hierbei ist vorgesehen, daß unter-
15 halb eines sich an die Austrittsenden der Dampfreformer-
rohre anschließenden Mischraums für die Produktgase der
beiden Reformierstufen eine Katalysatorzone für die Durch-
führung der autothermen Reformierung vorgesehen ist,
unter der ein Brennraum angeordnet ist, in den Zuführun-
20 gen für den Einsatz der autothermen Reformierung vorge-
sehen sind. In einem derartigen Reaktor erfolgt also
eine Dampfreformierung eines ersten Einsatzstroms von
oben her nach unten bis in einen mittleren Bereich,
während die autotherme Reformierung von unten her bis
25 in den mittleren Bereich erfolgt, woraufhin die Produkt-
gase nach Vermischung und Beheizung der Reformierrohre
wieder aus dem oberen Bereich des Reaktors abgezogen
werden.

30

35

1 Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand einiger in den Figuren schematisch dargestellter Ausführungsbeispiele erläutert.

5 Es zeigen:

Figur 1 eine erste Ausführungsform der Erfindung,

Figur 2 eine zweite Ausführungsform der Erfindung und

Figur 3 eine Ausführungsform der Erfindung in Verbindung mit einer Aufbereitung des erzeugten Synthesegases.

10

Bei dem in Figur 1 dargestellten Ausführungsbeispiel sind ein Reaktor 1 für eine autotherme Reformierung und ein Reaktor 2 für eine Dampfreformierung parallel zueinander angeordnet. Der autotherme Reformer 1 besteht im wesentlichen aus einem vertikal angeordnetem Reaktorbehälter, der innen mit einer feuerfesten Ausmauerung 3 verkleidet ist, einem Brennraum 4 und einer Katalysatorzone 5. Der zu reformierende Einsatzstoff wird über Leitung 6 in den Reaktor eingeführt und am Brenner 7, der über Leitung 8 mit Wasserdampf und Sauerstoff oder Luft versorgt wird, im Brennraum 4 zu einem heißen Gasgemisch umgesetzt, das anschließend beim Durchströmen der Katalysatorschüttung 5 in Synthesegas umgesetzt wird. Das heiße Gas der autothermen Reformierung wird über eine ebenfalls feuerfest ausgemauerte Transferleitung 9 in den unteren Bereich des Dampfreformers 2 eingeleitet.

Der Dampfreformer 2 besteht im wesentlichen aus einem vertikal angeordneten Behälter, dem über Leitung 10 von oben zu reformierender Einsatzstrom zugeführt wird. Der Eintrittsbereich 11 des Dampfreformers 2 wird begrenzt durch einen Rohrboden 12, in dem nach unten hängende, katalysatorgefüllte Rohre 13 befestigt sind. Infolge der nur einseitigen Befestigung der Rohre sind dabei keine

1 besonderen Maßnahmen erforderlich, um thermische Ausdehnun-
gen bei der Inbetriebnahme der Anlage zu kompensieren. Die
Rohre 13 sind an ihrem unteren Ende 14 mit Austrittsöff-
nungen versehen, die zwar das reformierte Gas austreten
5 lassen, die in den Rohren vorliegende Katalysatorschüttung
jedoch zurückhält. Unter den Rohren ist ein Raum 15 vorge-
sehen, in dem sich das aus dem Rohrbündel 13 austretende
Synthesegas mit dem über Leitung 9 herangeführten Synthe-
segas aus der autothermen Reformierung vermischt und dann,
10 begrenzt durch den mit einer feuerfesten Ausmauerung 3
versehenen Reaktormantel, die Rohre 13 des Rohrbündels
von unten nach oben umströmt und beheizt. Das sich dabei
abkühlende Synthesegas tritt schließlich unterhalb
des Rohrbodens 12 über Leitung 16 aus dem Dampfreformer 2
15 aus. Da das Synthesegas beim Überstreichen des Rohrbün-
dels bereits eine erhebliche Temperaturabsenkung er-
fährt, bevor es in den Bereich des Rohrbodens 12 gelangt,
ist eine feuerfeste Auskleidung des Rohrbodens 12 in
vielen Fällen nicht erforderlich.

20 Bei der in Figur 2 dargestellten Ausführungsweise der
Erfindung sind die Autothermreformierung und die Dampf-
reformierung in einem gemeinsamen Reaktorbehälter 17
angeordnet. Dabei ist der Reaktormantel des Dampfrefor-
25 mers 2 gemäß Figur 1 nach unten hin verlängert worden,
wobei unterhalb des Mischraums 15 die Katalysatorschüt-
tung 5 des autothermen Reformers und darunter der
Brennraum 4 mit dem Brenner 7 und den Zuleitungen 6
und 8 angeordnet ist.

30 Das in der Figur 3 dargestellte Ausführungsbeispiel der
Erfindung betrifft eine energetisch besonders günstige
Art der Gewinnung von Synthesegas mit anschließender
Aufbereitung zur Wasserstoffgewinnung. Das Synthesegas
35 wird dabei zunächst in zwei parallel geschalteten Re-

formern 1 und 2 nach dem in der Figur 1 dargestellten Verfahren erzeugt und tritt mit einer Temperatur von 800 °C bei einem Druck von 60 bar aus Leitung 16 aus. Das Gas besteht zu 41,4 % aus Wasserstoff und enthält daneben 12,6 % Kohlenmonoxid, 5,9 % Kohlendioxid, 0,3 % Methan, 0,4 % Stickstoff und 39,4 % Wasserdampf (jeweils Mol-%). Dieses Gas wird nach Temperaturabsenkung auf 700 °C, was beispielsweise durch Dampfeinspritzung oder unter Erzeugung von Mitteldruckdampf von etwa 300 °C erfolgt, in einer Expansionsturbine 18 auf 30 bar entspannt, wobei es sich auf etwa 590 °C abkühlt. Anschließend wird das Gas im Wärmetauscher 19 auf die Eintrittstemperatur einer Kohlenmonoxidkonvertierung, die zwischen 260 und 320 °C liegt, abgekühlt und in der Konvertierung 20 zu einem Gas umgesetzt, das zu 53,6 % aus Wasserstoff besteht und daneben 0,3 % Kohlenmonoxid, 18,1 % Kohlendioxid, 0,3 % Methan, 0,4 % Stickstoff und 27,3 % Wasserdampf (jeweils Mol-%) enthält. Nach Abkühlung im Wärmetauscher 21 und Abtrennung von kondensiertem Wasser über Leitung 22 wird aus dem Gas in einer Druckwechseladsorptionsanlage 23 ein reiner Wasserstoffstrom gewonnen, der bei einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von etwa 25 bar in Leitung 24 anfällt und einem Kompressor 25 zugeleitet wird, in dem es auf den ursprünglichen Druck von 60 bar rückverdichtet wird, bevor es über Leitung 26 als Produktgas abgezogen wird. Der Kompressor 25 wird dabei über eine Welle 27 von der Expansionsturbine 18 angetrieben. Die von der Expansionsturbine 18 gelieferte Energie ist in der Regel wesentlich größer als die für die Rückverdichtung erforderliche Energie, da das gesamte, über Leitung 16 aus der Gaserzeugung abgezogene Roh-Synthesegas arbeitsleistend entspannt wird, während nur ein geringerer Anteil wieder rückverdichtet werden muß. So fällt beispielsweise bei der beschriebenen Wasserstofferzeugung ein zusätzlicher

1 Leistungsgewinn von etwa 5 MW an, wenn durch das Ver-
fahren der Wasserstoffbedarf für eine Ammoniaksynthese-
anlage mit einer Leistung von etwa 1150 Tagedstonnen
Ammoniak gedeckt werden soll.

5

Es versteht sich von selbst, daß die Synthesegasaufberei-
tung gemäß Figur 3 auch andere Verfahrensschritte, bei-
spielsweise eine CO₂-Wäsche, eine Methanisierung, eine
Teilkonvertierung oder andere gebräuchliche Aufberei-
10 tungsverfahren, umfassen kann.

Um bei der Abkühlung des Synthesegases im Dampfreformer
eine Rußbildung zu vermeiden, sind vorzugsweise Dampf-
reformer-Austrittstemperaturen des Synthesegases um
15 800 °C anzustreben, beispielsweise 780 °C bei einem unter
60 bar stehenden Synthesegas. Um dies sicherzustellen,
ist es erforderlich, den Einsatzstrom für die Dampfrefor-
mierung auf eine höhere als die übliche Temperatur vor-
zuwärmen. Diese zusätzliche Vorwärmung, beispielsweise
20 auf etwa 750 °C statt auf etwa 500 °C kann auf beliebige
Weise geschehen. Beispielsweise kann dafür eine externe
Vorwärmung in einem befeuerten Erhitzer vorgesehen sein.
Sofern für die Befeuerung eines solchen Erhitzers kein
anderer Brennstoff eingesetzt werden kann oder soll, kann
25 zu diesem Zweck ein Teilstrom des Einsatzstromes abge-
zweigt werden. Zur Temperaturerhöhung des Einsatzstroms
um etwa 250 °C reicht dabei ein geringer Teilstrom von
etwa 1 bis 2 % des Einsatzstroms aus. Dabei kann im
Erhitzer gegebenenfalls auch noch Prozeßdampf erzeugt
30 oder überhitzt werden. Eine andere Art der Einsatzvor-
wärmung auf etwa 750 °C kann darin bestehen, daß ein
Teilstrom des Einsatzstroms einem in der Eintrittshaube
des Dampfreformers vorgesehenen Brenner zugeführt und
verbrannt wird. Das heiße Verbrennungsgas wird dabei
35 direkt dem Einsatzstrom zugemischt. Auch in diesem

- 1 Fall werden zur Temperaturerhöhung um etwa 250 °C nur
1 bis höchstens 2 % des Einsatzstroms benötigt.

5 Nachfolgend sei das erfindungsgemäße Verfahren anhand ei-
nes Zahlenbeispiels dargestellt. Ausgegangen wird dabei
von einem Erdgasstrom mit folgender Zusammensetzung (in
Mol-%):

	Methan	93,25 %	C ₅₊ -Kohlenwasserstoffe	0,01 %
10	Ethan	3,32 %	Stickstoff	1,95 %
	Propan	0,87 %	Argon	0,4 %
	Butan	0,19 %	Kohlendioxid	0.01 %.

15 Der Schwefelwasserstoffgehalt des Erdgases lag unter
5ppm. Der Einsatzstrom wird im engen Verhältnis von et-
wa 4 : 1 auf den autothermen und den endothermen Reformers
aufgeteilt. Dem Einsatzstrom in den autothermen Reformers
wird Wasserdampf zugesetzt, bis das Verhältnis Wasser-
dampf : Kohlenwasserstoff 2 beträgt, und Sauerstoff für
20 die teilweise Verbrennung zugegeben. Der Einsatzstrom
in den endothermen Reformers wird mit Wasserdampf versetzt,
bis das Verhältnis Wasserdampf : Kohlenwasserstoff 3,5
beträgt. Das erzeugte Synthesegas hat auf trockener Basis
die folgende Zusammensetzung (in Mol-%): Wasserstoff 68,1 %,
25 Kohlenmonoxid 20,9 %, Kohlendioxid 9,8 %, Methan 0,5 %
und Stickstoff 0,69 %.

30

35

¹⁹
- Leerseite -

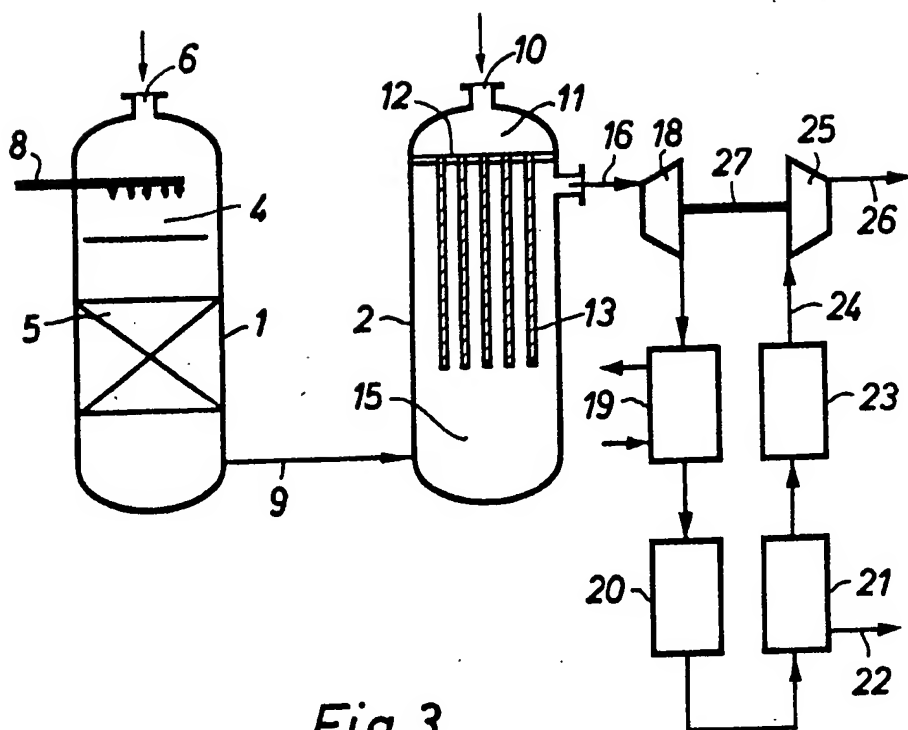
*Fig. 3*

Fig. 1

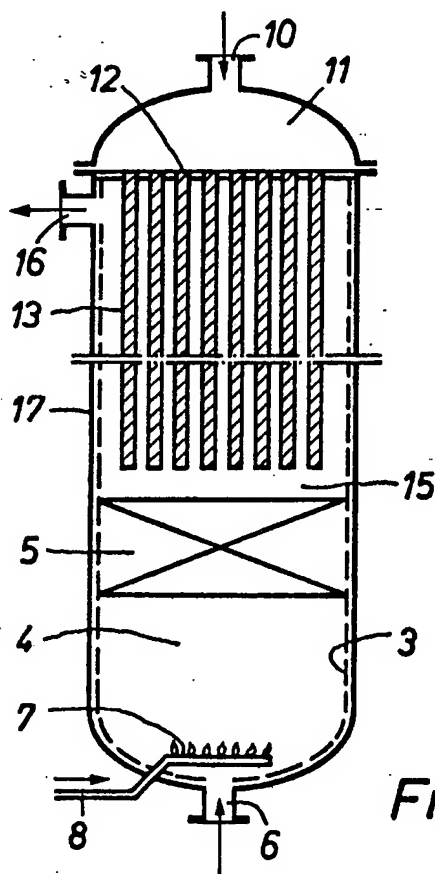
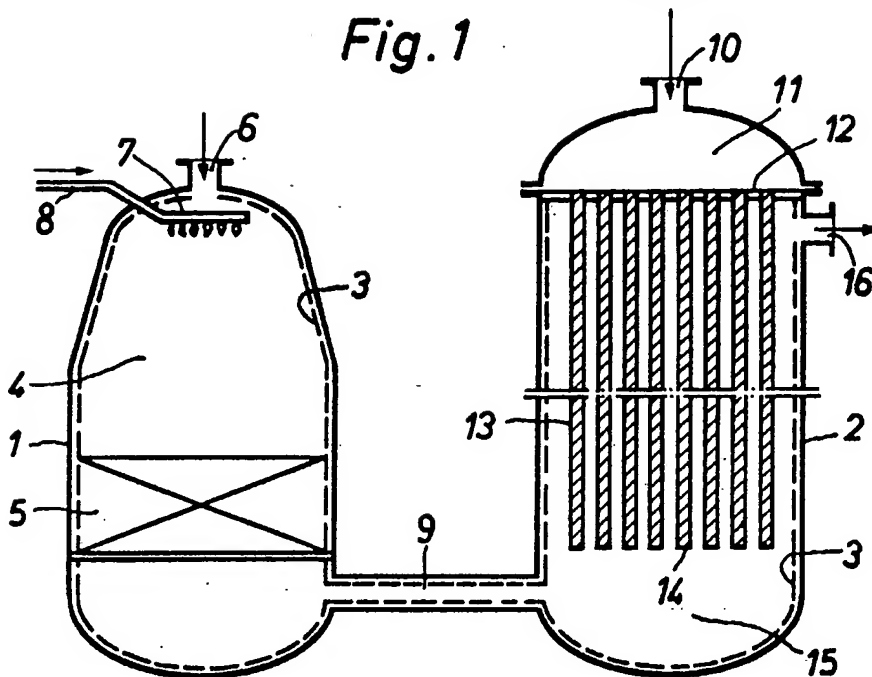


Fig. 2

PUB-NO: DE003345064A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3345064 A1
TITLE: Process for generating synthesis gas
PUBN-DATE: June 20, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
LANG, UDO	DE
SCHRAMM, WALTER	DE
KASSIAN, ALEXANDER	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
LINDE AG	DE

APPL-NO: DE03345064

APPL-DATE: December 13, 1983

PRIORITY-DATA: DE03345064A (December 13, 1983)

INT-CL (IPC): C01B003/38

EUR-CL (EPC): C01B003/38 ; C01B003/38

US-CL-CURRENT:

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> Synthesis gas is generated by a catalytic reforming process and by a catalytic endothermal process operated in parallel thereto. The amount of heat required for is taken at least in part from the product gas of the reforming process.

PUB-NO: DE003345064A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3345064 A1
TITLE: Process for generating synthesis gas
PUBN-DATE: June 20, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
LANG, UDO	DE
SCHRAMM, WALTER	DE
KASSIAN, ALEXANDER	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
LINDE AG	DE

APPL-NO: DE03345064

APPL-DATE: December 13, 1983

PRIORITY-DATA: DE03345064A (December 13, 1983)

INT-CL (IPC): C01B003/38

EUR-CL (EPC): C01B003/38 ; C01B003/38

US-CL-CURRENT:

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> Synthesis gas is generated by a catalytic reforming process and by a catalytic endothermal process operated in parallel thereto. The amount of heat required for is taken at least in part from the product gas of the reforming process.